

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kinya KODAMA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: OPTICAL WAVEGUIDE, FORMING MATERIAL AND MAKING METHOD

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-209388	July 18, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

are submitted herewith

will be submitted prior to payment of the Final Fee

were filed in prior application Serial No. filed

were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

(A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

(B) Application Serial No.(s)
 are submitted herewith
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Registration No. 24,618

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 7月18日

出願番号

Application Number: 特願2002-209388

[ST.10/C]:

[JP2002-209388]

出願人

Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3009555

【書類名】 特許願

【整理番号】 14297

【提出日】 平成14年 7月18日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G02B 6/00

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 児玉 欣也

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 柏木 努

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 塩原 利夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

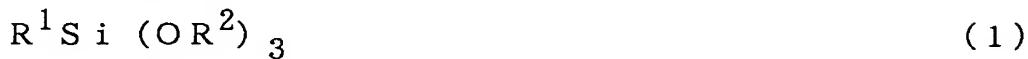
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光導波路形成材料、それを用いた光導波路及び光導波路の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1) :



(式中、 R^1 は加水分解性のエポキシドを有する炭素原子数2~30の一価の有機基を示す。 R^2 は水素原子、又は炭素原子数1~10の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を示す。)

で表される1種又は2種以上のシラン化合物の(共)加水分解縮合により得られ、平均分子量が500~50,000(GPCによるポリスチレン換算値)であるアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン、及び光酸発生剤を含有してなる光硬化性オルガノポリシロキサン組成物からなる光導波路形成材料。

【請求項2】 請求項1記載の一般式(1)で表される1種又は2種以上のシラン化合物と、下記一般式(2) :



(式中、 R^2 は水素原子、又は炭素原子数1~10の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を示し、 R^3 は炭素原子数1~20の一価炭化水素基を示す。)

で表される1種又は2種以上のシラン化合物と、一般式(1)のシラン化合物が全シラン化合物の10モル%以上の割合で共加水分解縮合することにより得られ、平均分子量が500~50,000(GPCによるポリスチレン換算値)であるアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン、及び光酸発生剤を含有してなる光硬化性オルガノポリシロキサン組成物からなる光導波路形成材料。

【請求項3】 請求項1記載の一般式(1)で表される1種又は2種以上のシラン化合物と、請求項2記載の一般式(2)で表される1種又は2種以上のシラン化合物と、下記一般式(3) :

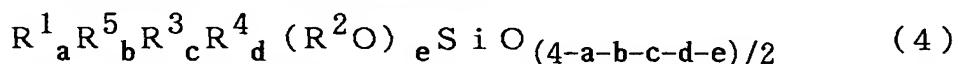


(式中、 R^2 は水素原子、又は炭素原子数1~10の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を示し、 R^4 は請求項1記載の R^1 又は請求項2記載の R^3 で表される

基を示す。)

で表される1種又は2種以上のシラン化合物と、一般式(1)で表されるシラン化合物が全シラン化合物の10モル%以上、且つ一般式(3)で表されるシラン化合物が全シラン化合物の40モル%以下の割合で共加水分解縮合することにより得られ、平均分子量が500～50,000(GPCによるポリスチレン換算値)であるアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン、及び光酸発生剤を含有してなる光硬化性オルガノポリシロキサン組成物からなる光導波路形成材料。

【請求項4】 下記平均組成式(4) :



(式中、R¹は加水分解性のエポキシドを有する炭素原子数2～30の一価の有機基を示し、R²は水素原子、又は炭素原子数1～10の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を示し、R³は炭素原子数1～20の一価炭化水素基を示し、R⁴はR¹又はR³で表される基を示し、R⁵はR¹で表される有機基中のエポキシドが開環した炭素原子数2～30の一価の有機基を示し、a, b, c, d, eは、0 ≤ a ≤ 0.9、0.1 ≤ b ≤ 1.0、0.1 ≤ a + b ≤ 1.0、0 ≤ c ≤ 0.9、0 ≤ d < 0.8、0 < e ≤ 0.5を満足する正数である。)

で表され、平均分子量が500～50,000(GPCによるポリスチレン換算値)であるアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン、及び光酸発生剤を含有してなる光硬化性オルガノポリシロキサン組成物からなる光導波路形成材料。

【請求項5】 光硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、更に、溶剤を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の光導波路形成材料。

【請求項6】 光硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、更に、反応性希釈剤、酸拡散抑制剤、光増感剤、脱水剤、無機酸化物微粒子から選択される1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の光導波路形成材料。

【請求項7】 請求項1乃至6のいずれか1項に記載の光導波路形成材料を用いた光導波路。

【請求項8】 請求項1乃至6のいずれか1項に記載の光導波路形成材料を

用いたフォトリソグラフィーによる光導波路の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オルガノポリシロキサンを用いたシリコーン系光導波路形成材料に関するものであり、具体的には、光酸発生剤を用いて光硬化することが可能であり、未硬化状態でアルカリ性水溶液やアルコール、ケトン、エーテルといった極性溶媒に可溶であり、硬化後はこれらの溶剤に難溶で、フォトリソグラフィーによるパターン形成ができ、感度、解像性に優れ、光透過性、耐熱性及び耐湿性に優れた被膜を与える光硬化性オルガノポリシロキサン組成物からなる光導波路形成材料、それを用いた光導波路、及びフォトリソグラフィーによる簡便な光導波路の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

高分子材料であるシリコーン樹脂は、石英ガラスなどに比べて価格が安く、加工性も高いため、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フッ素化ポリイミド樹脂などとともに光導波路などの光伝送体として注目されている。更に光硬化性を付与することで、フォトリソグラフィーを用いたパターン形成を行うことができるが、シリコーンレジンの場合、その樹脂の特徴から水溶液系で解像性に優れた材料は少ない。アルカリ可溶性ポリシロキサン樹脂としては、特開平3-288857号、特開平4-070662号、特開平4-338958号公報にレジスト材料として使用する旨の記載があるが、光導波路材料としてアルカリ現像により優れたパターニング性能を示すものはない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、実用的且つ経済的で、加工性の高いシリコーン樹脂を用い、フォトリソグラフィーによるアルカリ現像型のパターニング性能に優れ、高感度、高解像性を有し、光硬化被膜自体が光透過性、耐熱性、耐湿性に優れる光導波路形成材料、それを用いた光導波路、及びフォトリソ

グラフィーによる簡便な光導波路の製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため銳意検討を行った結果、下記一般式（1）で表されるエポキシ変性トリオルガノキシラン、又はこれを含有するシラン混合物を（共）加水分解縮合して得られる、エポキシドの一部又は全部が開環した結果得られる水酸基を有する平均分子量が500～50,000（GPCによるポリスチレン換算値）のアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン、及び光酸発生剤を含有してなる光硬化性オルガノポリシロキサン組成物からなる光導波路形成材料が、フォトリソグラフィーによるパターニングがアルカリ現像で行え、且つ高感度、高解像性であり、また、この硬化被膜が、光導波路として使用可能な光透過性を有し、屈折率の制御が容易であり、耐熱性、耐湿性に優れることを見出し、本発明をなすに至った。

【0005】

従って、本発明は、下記に示す光導波路形成材料、それを用いた光導波路及び光導波路の製造方法を提供する。

[請求項1] 下記一般式（1）：



（式中、R¹は加水分解性のエポキシドを有する炭素原子数2～30の一価の有機基を示す。R²は水素原子、又は炭素原子数1～10の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を示す。）

で表される1種又は2種以上のシラン化合物の（共）加水分解縮合により得られ、平均分子量が500～50,000（GPCによるポリスチレン換算値）であるアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン、及び光酸発生剤を含有してなる光硬化性オルガノポリシロキサン組成物からなる光導波路形成材料。

[請求項2] 請求項1記載の一般式（1）で表される1種又は2種以上のシラン化合物と、下記一般式（2）：



（式中、R²は水素原子、又は炭素原子数1～10の非置換もしくは置換の一価

炭化水素基を示し、R³は炭素原子数1～20の一価炭化水素基を示す。)

で表される1種又は2種以上のシラン化合物とを、一般式(1)のシラン化合物が全シラン化合物の10モル%以上の割合で共加水分解縮合することにより得られ、平均分子量が500～50,000(GPCによるポリスチレン換算値)であるアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン、及び光酸発生剤を含有してなる光硬化性オルガノポリシロキサン組成物からなる光導波路形成材料。

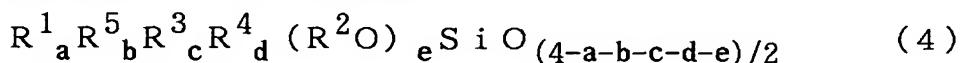
[請求項3] 請求項1記載の一般式(1)で表される1種又は2種以上のシラン化合物と、請求項2記載の一般式(2)で表される1種又は2種以上のシラン化合物と、下記一般式(3)：



(式中、R²は水素原子、又は炭素原子数1～10の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を示し、R⁴は請求項1記載のR¹又は請求項2記載のR³で表される基を示す。)

で表される1種又は2種以上のシラン化合物とを、一般式(1)で表されるシラン化合物が全シラン化合物の10モル%以上、且つ一般式(3)で表されるシラン化合物が全シラン化合物の40モル%以下の割合で共加水分解縮合することにより得られ、平均分子量が500～50,000(GPCによるポリスチレン換算値)であるアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン、及び光酸発生剤を含有してなる光硬化性オルガノポリシロキサン組成物からなる光導波路形成材料。

[請求項4] 下記平均組成式(4)：



(式中、R¹は加水分解性のエポキシドを有する炭素原子数2～30の一価の有機基を示し、R²は水素原子、又は炭素原子数1～10の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を示し、R³は炭素原子数1～20の一価炭化水素基を示し、R⁴はR¹又はR³で表される基を示し、R⁵はR¹で表される有機基中のエポキシドが開環した炭素原子数2～30の一価の有機基を示し、a, b, c, d, eは、0 ≤ a ≤ 0.9, 0.1 ≤ b ≤ 1.0, 0.1 ≤ a + b ≤ 1.0, 0 ≤ c ≤ 0.9, 0 ≤ d < 0.8, 0 < e ≤ 0.5を満足する正数である。)

で表され、平均分子量が500～50,000(GPCによるポリスチレン換算

値) であるアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン、及び光酸発生剤を含有してなる光硬化性オルガノポリシロキサン組成物からなる光導波路形成材料。

〔請求項5〕 光硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、更に、溶剤を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の光導波路形成材料。

〔請求項6〕 光硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、更に、反応性希釈剤、酸拡散抑制剤、光増感剤、脱水剤、無機酸化物微粒子から選択される1種又は2種以上を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の光導波路形成材料。

〔請求項7〕 請求項1乃至6のいずれか1項に記載の光導波路形成材料を用いた光導波路。

〔請求項8〕 請求項1乃至6のいずれか1項に記載の光導波路形成材料を用いたフォトリソグラフィーによる光導波路の製造方法。

【0006】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の光導波路形成材料は、加水分解可能なエポキシドを有するトリオルガノキシシランを含有するシラン、又はこれを含有するシラン混合物を(共)加水分解縮合して得られる、エポキシドの一部又は全部が開環した結果得られる水酸基を有する平均分子量が500~50,000(GPCによるポリスチレン換算値)のアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン、及び光酸発生剤を含有する光硬化性オルガノポリシロキサン組成物からなるものである。

【0007】

アルカリ可溶性オルガノポリシロキサン

本発明のアルカリ可溶性オルガノポリシロキサンは、下記一般式(1)で表される加水分解可能なエポキシドを1個又は2個以上有するエポキシ変性トリオルガノキシシランの1種又は2種以上、又はこれを含有するシラン混合物の(共)加水分解縮合物で、分岐した構造を有するオルガノポリシロキサンであるが、下記一般式(1)で表されるエポキシ変性トリオルガノキシシランの1種又は2種以上と、下記一般式(2)で表されるオルガノトリオルガノキシシランの1種又は2種以上の共加水分解縮合物、又は下記一般式(1)で表されるエポキシ変

性トリオルガノキシシランの1種又は2種以上と、下記一般式(2)で表されるオルガノトリオルガノキシシランの1種又は2種以上と、下記一般式(3)で表されるジオルガノジオルガノキシシランの1種又は2種以上との共加水分解縮合物であることが好ましい。

【0008】



(式中、 R^1 は加水分解性のエポキシドを有する炭素原子数2~30の一価の有機基を示す。 R^2 は水素原子、又は炭素原子数1~10の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を示す。 R^3 は炭素原子数1~20の一価炭化水素基を示す。 R^4 は R^1 又は R^3 で表される基を示す。)

【0009】

ここで、上記 R^1 で表される炭素原子数2~30、好ましくは炭素原子数3~20、より好ましくは炭素原子数6~12のエポキシドを1個又は2個以上含む一価の有機基としては、特に制限されるものではないが、具体的には、例えば、3-グリシドキシプロピル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、2-(2,3-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピル基、3-(N,N-グリシジル)アミノプロピル基等が挙げられる。目的により重水素化した有機基も使用できる。

【0010】

上記 R^2 で表される一価炭化水素基としては、炭素原子数1~10のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、またアルコキシ置換アルキル基であってもよい。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、オクチル基、 α -エチルヘキシル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基等が挙げられる。中でも好ましいのはメチル基、エチル基、ビニル基であり、重水素化したものも使用できる。また、 R^2 の場合は、水素原子又は重

水素原子も使用できる。

【0011】

上記R³で表される一価炭化水素基としては、炭素原子数1～10のアルキル基又はアルケニル基、炭素原子数6～20のアリール基又はアラルキル基が好ましい。炭素原子数1～10のアルキル基、アルケニル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、オクチル基、α-エチルヘキシル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基等が挙げられる。中でも好ましいのはメチル基、エチル基、ビニル基であり、重水素化したものも使用できる。また、炭素原子数6～20のアリール基、アラルキル基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、トリル基、スチリル基等が挙げられる。中でも好ましいのはフェニル基であり、重水素化した芳香族炭化水素基も使用できる。

【0012】

上記一般式(1)で表されるエポキシ変性トリオルガノキシシランの具体例としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)トリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0013】

上記一般式(2)で表されるオルガノトリオルガノキシシランの具体例としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリブトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン等

が挙げられる。

【0014】

上記一般式（3）で表されるジオルガノジオルガノキシシランの具体例としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシラン、ジプロピルジブトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ（メトキシエトキシ）シラン、ジフェニルジヒドロキシシラン等が挙げられる。

【0015】

本発明において、上記一般式（1）、（2）及び（3）で表されるシランの混合割合としては、一般式（1）で表されるエポキシ変性トリオルガノキシシランを全シラン量の10モル%以上（10～100モル%）、特に20～80モル%、一般式（2）で表されるオルガノトリオルガノキシシランを全シラン量の0～90モル%、特に20～80モル%の割合で混合することが好ましく、また一般式（3）のジオルガノジオルガノキシシランを全シラン量の0～40モル%、特に0～20モル%の割合で混合することが好ましい。

【0016】

アルカリ可溶性オルガノポリシロキサンの製造方法としては、特に限定されないが、例えば、一般式（1）、（2）及び（3）で表されるシランを用いる場合、先ず一般式（1）で表されるエポキシ変性トリオルガノキシシランに、一般式（2）で表されるオルガノトリオルガノキシシランと、一般式（3）で表されるジオルガノジオルガノキシシランを混合し、酸触媒を必要に応じて溶媒と共に加え、酸性条件下での共加水分解及び縮重合により、シラノール基を有する共加水分解縮合物を得ることができる。

【0017】

本発明の（共）加水分解は、前述の通り、酸触媒の存在下に行う。酸触媒としては、公知の酸触媒である無機酸及び有機酸を用いることができ、具体的には、

例えば、塩酸、硫酸、フッ酸等の無機酸；酢酸、シュウ酸等の有機酸が挙げられる。中でも好ましいのは塩酸、酢酸、シュウ酸である。

【0018】

酸（共）加水分解は、通常、0～50℃で60分間以上行うことが好ましい。このようにして得られる（共）加水分解物は、次に縮重合に供される。この縮重合反応の条件は、オルガノポリシロキサンの分子量をコントロールする上で重要である。加水分解速度は速いので、この反応時間中には縮重合反応も進行しているが、例えば重量平均分子量1,000以上（GPCによるポリスチレン換算値）の該オルガノポリシロキサンを得るために、更に縮重合反応を進行させるため、溶媒及び生成するアルコール類を加熱留去しながら反応をさせる。この場合、縮重合反応は、通常溶媒の沸点より高い温度で120～180分間行うことが好ましい。

【0019】

このようにして（共）加水分解及び縮重合を経て得られた（共）加水分解縮重合物には、アルコキシ基等のオルガノオキシ基及びシラノール基が残存している。この場合、得られた（共）加水分解縮重合物に含まれるシラノール基をトリアルキルシロキシ基に転換することにより、保存安定性を向上させた（共）加水分解縮重合物を得ることができる。

【0020】

上記の方法により、一般式（1），（2）あるいは（3）で表されるシランを（共）加水分解縮合して得られたアルカリ可溶性オルガノポリシロキサンとしては、下記平均組成式（4）で表されるオルガノポリシロキサンが好ましい。

【0021】

$R_1^a R_2^b R_3^c R_4^d (R^2O)_e SiO_{(4-a-b-c-d-e)/2}$ (4)
(式中、 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 は上記の通りであり、 R^5 は R^1 で表される有機基中のエポキシドが開環した炭素原子数2～30の一価の有機基であり、 a ， b ， c ， d ， e は、 $0 \leq a \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq b \leq 1.0$ 、 $0.1 \leq a+b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d < 0.8$ 、 $0 < e \leq 0.5$ を満足する正数である。)

【0022】

上記一般式(1)のR¹は、エポキシドを含有し、このエポキシドは加水分解縮合反応中に酸又はアルカリによって環開裂し、平均組成式(4)に示されるR⁵となる。環開裂の際に水酸基が生じるが、その水酸基はシリコーン樹脂のアルカリ可溶性を高める働きをし、フォトリソグラフィーによるパターニング性能を向上させる。

【0023】

上記式中、R¹～R⁴は、上記一般式(1)、(2)及び(3)で示したものと同様のものが例示され、R⁵は、R¹で表される有機基中のエポキシドが開環した炭素原子数2～30の一価の有機基であり、具体的には、エポキシドが開環した-CH(OH)CH(B)-（但し、Bは使用した酸(HB)の塩基部分もしくはOHを表す）で示される構造を含む有機基である。

また、a、b、c、d、eのより好ましい値は、 $0 \leq a \leq 0.4$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq a+b \leq 0.8$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.8$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq e \leq 0.4$ である。なお、 $a+b+c+d+e$ は、 $1 < a+b+c+d+e \leq 1.7$ 、特に $1.2 \leq a+b+c+d+e \leq 1.5$ であることが好ましい。

【0024】

該アルカリ可溶性オルガノポリシロキサンは、平均分子量、例えば重量平均分子量がGPCによるポリスチレン換算値で500～50,000であり、好ましくは、1,000～20,000である。平均分子量が小さすぎると耐熱性、耐温性に優れた被膜が得られず、また大きすぎるとアルカリ可溶性が低下する。

【0025】

光酸発生剤

本発明の光硬化性オルガノポリシロキサン組成物に用いる光酸発生剤としては、通常カチオン系光酸発生剤として使用されているものであれば特に制限はない。発生した酸は、オルガノポリシロキサンに残存するシラノールの縮合などに使われる。一般に、オニウム塩、スルホニウム塩などが挙げられ、例えば、6フッ化リン系芳香族スルホニウム塩、6フッ化アンチモン系芳香族スルホニウム塩などが挙げられる。

【0026】

光酸発生剤の配合量は、上記アルカリ可溶性オルガノポリシロキサン100重量部に対し、0.1～20重量部が好ましく、更に好ましくは0.5～10重量部である。光酸発生剤の配合量が0.1重量部より少ないと、光硬化性が低下して十分に硬化した被膜が得られない場合があり、また、20重量部より多く配合しても、実用上の効果が得られず、不経済となる場合がある。

【0027】

溶剤

本発明の光硬化性オルガノポリシロキサン組成物には、溶剤を添加することができる。溶剤としては、上述したアルカリ可溶性オルガノポリシロキサンと相溶するものであれば特に制限はない。例えば、テトラヒドロフランなどのエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エトキシエタノール、2-エチルヘキシルアルコール、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類などが挙げられる。溶剤の使用量は、アルカリ可溶性オルガノポリシロキサン1重量部に対して10重量部以下(0～10重量部)、特に0.5～5重量部が好ましい。

【0028】

その他の成分

本発明の光硬化性オルガノポリシロキサン組成物には、光導波路としての特性を失わない範囲で必要により、その他の成分を均一に混合して光導波路形成材料とすることもできる。例えば、酸化防止剤としてBHT、ビタミンBなどや、反応性希釈剤としてビニルエーテル類、ビニルアミド類、エポキシ樹脂、オキセタン類、アリルフタレート類、アジピン酸ビニルなどが挙げられ、使用量はアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン1重量部に対して0.2重量部以下が望ましい。また、酸拡散抑制剤としてトリエチルアミンなどのアミン類が挙げられ、使用量はアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン1重量部に対して0.1重量部以下が望ましい。また、酸発生剤の感度を向上させるためにクマリン系、ビスアジド系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系などの光増感剤をアルカリ可溶性オルガノ

ポリシロキサン1重量部に対して0.1重量部以下、また、酸無水物など有機系の脱水剤をアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン1重量部に対して0.2重量部以下配合することやシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアといった無機酸化物の微粒子(<1μm)をアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン1重量部に対して1重量部以下配合することができる。

【0029】

光導波路形成材料

本発明の光硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、前記アルカリ可溶性オルガノポリシロキサンに光酸発生剤や溶剤を加え、また必要に応じて反応性希釈剤や酸拡散抑制剤などのその他の必要な成分を加え、均一に混合して得ることができ、光導波路形成材料として使用することができる。

【0030】

光導波路

このようにして得られた本発明の光導波路形成材料は、未硬化状態でアルカリ性水溶液やアルコール、ケトン、エーテルといった極性溶媒に可溶であり、硬化後はこれらの溶剤に難溶であるため、フォトリソグラフィーにより光導波路を製造することができ、例えば次のように用いられる。即ち、スピナーラー等の塗布装置を用いて所定の基体に塗布し、組成物に溶剤が含まれる場合は溶剤を加熱、風乾などにより除去して、好ましくは100μm以下(溶剤乾燥後の厚さ)、より好ましくは5~50μmの組成物被膜を形成した後、マスクアライナー等を用い、これに直接、或いはフォトマスクで組成物被膜表面を遮蔽してから、光を照射する。照射する光としては、例えば、遠紫外線(波長:例193nm, 253nm)、i線(波長:365nm)、g線(波長:436nm)、h線(波長:405nm)等の紫外線が挙げられる。露光後、加熱処理により該組成物被膜の露光部分を硬化させる。加熱処理は50~100°Cで数分から数十分程度行うといい。

【0031】

前記フォトマスクで遮蔽された未硬化部分の組成物被膜は、例えば、テトラアルキルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液などのアルカリ性水溶液を単独及

び混合して用い溶解除去することにより、前記フォトマスクに応じたパターン、即ち光導波路のパターンを得ることができる。もしくは、メタノール、T H Fなどの極性有機溶媒を用いても同様に解像することができる。硬化後、好ましくは、100°C程度で1~2時間加熱することにより、硬化させた光導波路被膜中に残存する溶剤等の揮発分が完全に飛散し、耐熱性、耐湿性、密着性に優れた被膜が得られる。

【0032】

本発明の光導波路形成材料は、フォトリソグラフィーを用いたパターニングにおいて、5 μm以上の膜厚でも解像性良くパターンを形成することができる。

【0033】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、本例中、平均分子量は、G P C (ゲルパーミエーションクロマトグラフ)によるポリスチレン換算値であり、また記号M_wは重量平均分子量を意味し、E_tはエチル基である。

【0034】

【実施例1】

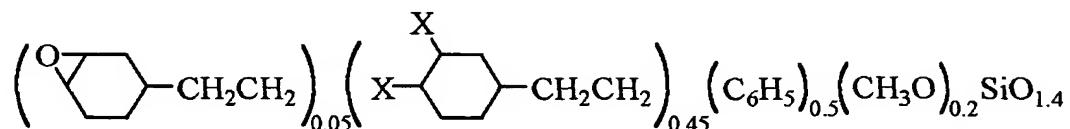
光導波路のクラッド形成用材料として、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)トリメトキシシラン(①)0.15mol、及びフェニルトリメトキシシラン(②)0.15molを、コア形成用材料として、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)トリメトキシシラン(①)0.06mol、及びフェニルトリメトキシシラン(②)0.24molを、それぞれ別々にメタノール溶媒中に仕込み、これに純水及び酸触媒としての濃塩酸を混合した溶液を攪拌下で滴下し、25°Cで加水分解反応を行った。次に、反応混合物を1時間以上100°Cの油浴中で加熱還流して縮重合反応させたのち、溶媒及び副生したアルコール類を留去しながら、更に縮重合反応を100°Cの油浴中で2時間行った。次に、得られた加水分解縮合物を水洗したのち、テトラヒドロフランに溶解した。その溶液を穴径0.8 μmのフィルターで濾過した。濾液中の溶剤を80°C/2mmHgで減圧留去し、更に、室温で24時間真空乾燥させ、粉末状の固形物とし

てそれぞれ下記平均組成式のアルカリ可溶性オルガノポリシロキサンを得た。

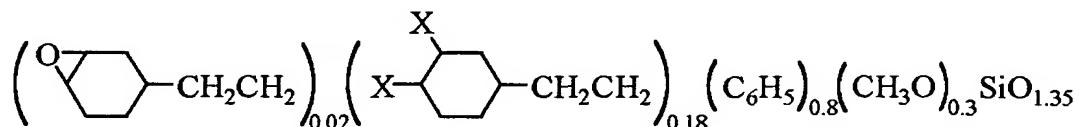
【0035】

【化1】

クラッド形成用オルガノポリシロキサン：



コア形成用オルガノポリシロキサン：



(但し、2個のXは、-OHと-C1であるか、あるいは-OHと-OHである。)

【0036】

GPC測定の結果、クラッド用ポリシロキサン(A)はMw 2800、コア用ポリシロキサン(B)はMw 2700であった。

【0037】

これらのアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン10重量部に対し、酸発生剤(みどり化学、MDS-105)0.5重量部を溶解したジグライム4重量部を均一に混ぜ、本発明の光導波路形成材料(A)と(B)を得た。光硬化後の屈折率は850nmにおいて(A)が1.5264、(B)が1.5422であった。

【0038】

得られた光導波路形成材料(A)をシリコンウェハー上にスピンドルコート法により、膜厚が25μmになるように回転数を調整して塗布し、80℃乾燥機で10分乾燥させた。この組成物被膜は、未硬化の状態で粘着性は無かった。この組成物被膜を露光(100mJ/cm²)した後、80℃乾燥機で15分加熱し、光導波路の下部クラッド層を形成した。この下部クラッド層の上に、光導波路形成材料(B)をスピンドルコート法により、膜厚が10μmになるように回転数を調整して塗布し、80℃乾燥機で10分乾燥させた。この組成物被膜(B)は、未硬

化の状態で粘着性は無かった。この組成物被膜をマスクアライナーで露光（100 mJ/cm²）した後、80℃乾燥機で10分加熱し、露光部分を硬化した。ディップ法によりEt₄NOH水溶液で未露光部分の樹脂を溶解し、純水にて洗浄し、下部クラッド層上に10 μmL/Sの解像パターン（コア層）を得た。この層の上に、光導波路形成材料（A）をスピンドルコート法により、コアの上面からの膜厚が10 μmになるように回転数を調整して塗布し、80℃乾燥機で10分乾燥させた。同様に露光（100 mJ/cm²）した後、80℃乾燥機で10分加熱して上部クラッド層を形成し、埋め込み型の光導波路を作製した。

【0039】

得られた光導波路の伝送損失を測定したところ、850 nmで0.05 dB/cm以下であり、熱サイクル試験（-20℃/120℃）を100回行った後も、伝送損失に変化は見られなかったと共に、基盤からの剥離、クラックの発生もなかった。また、85℃/85%RHで1000時間処理した後も、伝送損失に変化は見られなかった。

【0040】

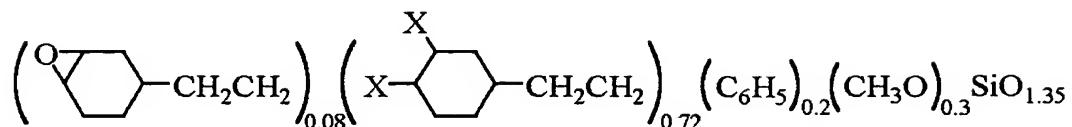
【実施例2】

光導波路のクラッド形成用材料として、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)トリメトキシシラン（①）0.24 mol、及びフェニルトリメトキシシラン（②）0.06 molを、コア形成用材料として、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)トリメトキシシラン（①）0.15 mol、及びフェニルトリメトキシシラン（②）0.15 molを用いて実施例1と同様の操作を行い、それぞれ下記平均組成式のアルカリ可溶性オルガノポリシロキサンを得た。

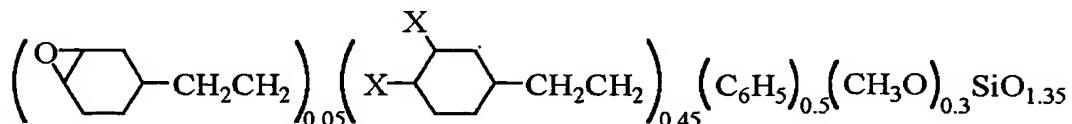
【0041】

【化2】

クラッド形成用オルガノポリシロキサン：



コア形成用オルガノポリシロキサン：



（但し、2個のXは、-OHと-C1であるか、あるいは-OHと-OHである。）

【0042】

GPC測定の結果、クラッド用ポリシロキサン（C）はMw 3200、コア用ポリシロキサン（D）はMw 2800であった。

【0043】

また、実施例1と同様に光導波路形成材料（C）と（D）を得た。この光硬化後の屈折率は850nmにおいて（C）が1.5106、（D）が1.5264であった。

【0044】

実施例1と同様の方法でポリシロキサン（C）と（D）を用いて埋め込み型光導波路を作製した。得られた光導波路の伝送損失を測定したところ、850nmで0.05dB/cm以下であり、熱サイクル試験（-20°C/120°C）を100回行った後も、伝送損失に変化は見られなかったと共に、基盤からの剥離、クラックの発生もなかった。また、85°C/85%RHで1000時間処理した後も、伝送損失に変化は見られなかった。

【0045】

[実施例3]

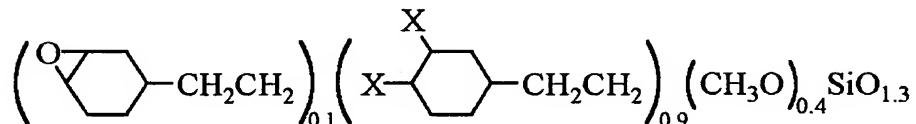
光導波路のクラッド形成用材料として、2-(3,4-エポキシシクロヘキシリエチル)トリメトキシシラン（①）0.30mol、コア形成用材料として、2-(3,4-エポキシシクロヘキシリエチル)トリメトキシシラン（①）0.

1.8 mol、及びフェニルトリメトキシシラン(②)0.12 molを用いて実施例1と同様の操作を行い、それぞれ下記平均組成式のアルカリ可溶性オルガノポリシロキサンを得た。

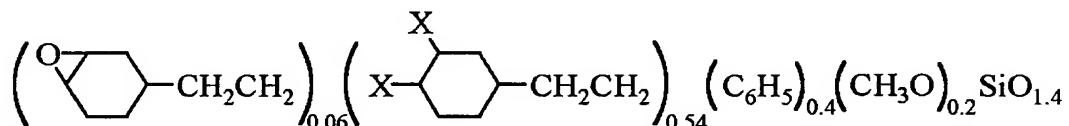
【0046】

【化3】

クラッド形成用オルガノポリシロキサン：



コア形成用オルガノポリシロキサン：



(但し、2個のXは、-OHと-Clであるか、あるいは-OHと-OHである。)

【0047】

GPC測定の結果、クラッド用ポリシロキサン(E)はMw 2500、コア用ポリシロキサン(F)はMw 2700であった。

【0048】

また、実施例1と同様に光導波路形成材料(E)と(F)を得た。この光硬化後の屈折率は850 nmにおいて(E)が1.5000、(F)が1.5180であった。

【0049】

実施例1と同様の方法でポリシロキサン(E)と(F)を用いて埋め込み型光導波路を作製した。得られた光導波路の伝送損失を測定したところ、850 nmで0.05 dB/cm以下であり、熱サイクル試験(-20°C/120°C)を100回行った後も、伝送損失に変化は見られなかったと共に、基盤からの剥離、クラックの発生もなかった。また、85°C/85%RHで1000時間処理した後も、伝送損失に変化は見られなかった。

【0050】

【実施例4】

実施例1のクラッド形成用材料の組成、2-(3,4-エポキシシクロヘキシルエチル)トリメトキシシラン(①)0.15mol、及びフェニルトリメトキシシラン(②)0.15molを用い、実施例1と反応時間を変え、種々の平均分子量をもつオルガノポリシロキサンを合成(Run.1-Run.4)し、アルカリ可溶性を試験した。表1は、合成したオルガノポリシロキサンの被膜(20~25μm)をシリコンウェハー上に作製し、その被膜がディップ法で完全にEt₄NOH水溶液に溶解するまでの時間を計測し、まとめたものである。

【0051】

【表1】

樹脂合成例	実施例1	Run.1	Run.2	Run.3	Run.4
平均分子量(GPC)	2800	800	1500	7800	12500
アルカリ溶解時間(秒)	10	<5	<5	25	90

【0052】

また、得られた樹脂を用い、実施例1と同様に伝送損失を測定した。表2に測定結果を示す。分子量による伝送損失の差は見られなかった。

【0053】

【表2】

樹脂合成例	実施例1	Run.1	Run.2	Run.3	Run.4
伝送損失 850nm	<0.05dB/cm	<0.05dB/cm	<0.05dB/cm	<0.05dB/cm	<0.05dB/cm

【0054】

【比較例1】

光導波路のクラッド形成用材料として、アクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン0.15mol、及びフェニルトリメトキシシラン0.15mol、コア形成用材料として、アクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン0.06mol、及びフェニルトリメトキシシラン0.24molのそれぞれの混合液に対し、純水及び酸触媒としての塩酸を混合した溶液を攪拌下で滴下し、25℃で加水分解反応を行った。次に、反応混合物を1時間以上100℃の油浴中で加熱還流して縮重合反応させたのち、溶媒及び副生したアルコール類を留去しながら、

更に縮重合反応を100°Cの油浴中で2時間行った。次に、得られた加水分解縮合物をトルエンに溶解したものを水洗した後、トルエン層を穴径0.8μmのフィルターで濾過した。濾液中の溶剤を80°C/2mmHgで減圧留去し、無色透明の固体としてアクリル変成オルガノポリシロキサンを得た。GPC測定の結果、クラッド用ポリシロキサン(a)はMw 8500、コア用ポリシロキサン(b)はMw 8800であった。

【0055】

これらのアクリル変成オルガノポリシロキサン10重量部に対し、光開始剤(ダロキュア-1173C)0.3重量部を溶解したジトルエン5重量部を均一に混ぜ、光導波路形成材料(a)と(b)を得た。光硬化後の屈折率は850nmにおいて(a)が1.5062、(b)が1.5333であった。

【0056】

得られたクラッド形成材料(a)をシリコンウェハー上にスピンドルコート法により、膜厚が25μmになるように回転数を調整して塗布し、80°C乾燥機で5分乾燥させた。この組成物被膜は、未硬化の状態で粘着性は無かった。この組成物被膜を露光(200mJ/cm²)した後、80°C乾燥機で15分加熱し、光導波路の下部クラッド層を形成した。この下部クラッド層の上に、コア形成材料(b)をスピンドルコート法により、膜厚が10μmになるように回転数を調整して塗布し、80°C乾燥機で5分乾燥させた。この組成物被膜(b)は、未硬化の状態で粘着性は無かった。この組成物被膜をマスクアライナーで露光(200mJ/cm²)した後、ディップ法によりトルエンで未露光部分の樹脂を溶解し、ペンタンにて洗浄し、下部クラッド層上に10μmL/Sの解像パターン(コア層)を得た。なお、この組成物被膜はアルカリ性水溶液では解像できなかった。次に、この層の上に、クラッド形成材料(a)をスピンドルコート法により、コアの上面からの膜厚が10μmになるように回転数を調整して塗布し、80°C乾燥機で10分乾燥させた。同様に露光(200mJ/cm²)した後、80°C乾燥機で15分加熱して上部クラッド層を形成し、埋め込み型の光導波路を作製した。

【0057】

得られた光導波路の伝送損失を測定したところ、850nmで0.05dB/

cm以下であった。

【0058】

【発明の効果】

本発明の光硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いた光導波路形成材料は、フォトリソグラフィーによるパターン形成において、有機溶剤を用いず、アルカリ性水溶液で解像することができ、感度、解像性に優れており、この硬化被膜は、光透過性、特に近赤外領域の光透過性、耐熱性、耐湿性に優れ、容易に屈折率を制御することができる。従って、本発明の光導波路形成材料は、被膜の光透過性が高いため、光伝送体である光導波路材料として非常に有効である。

【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 加水分解可能なエポキシドを有するトリオルガノキシシランを含有するシラン、又はこれを含有するシラン混合物を（共）加水分解縮合して得られる、エポキシドの一部又は全部が開環した結果得られる水酸基を有する平均分子量が500～50,000（GPCによるポリスチレン換算値）のアルカリ可溶性オルガノポリシロキサン、及び光酸発生剤を含有する光硬化性オルガノポリシロキサン組成物からなる光導波路形成材料。

【効果】 本発明の光硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いた光導波路形成材料は、フォトリソグラフィーによるパターン形成において、有機溶剤を用いず、アルカリ性水溶液で解像することができ、感度、解像性に優れており、この硬化被膜は、光透過性、特に近赤外領域の光透過性、耐熱性、耐湿性に優れ、容易に屈折率を制御することができる。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名 信越化学工業株式会社